

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SETOR PALOTINA

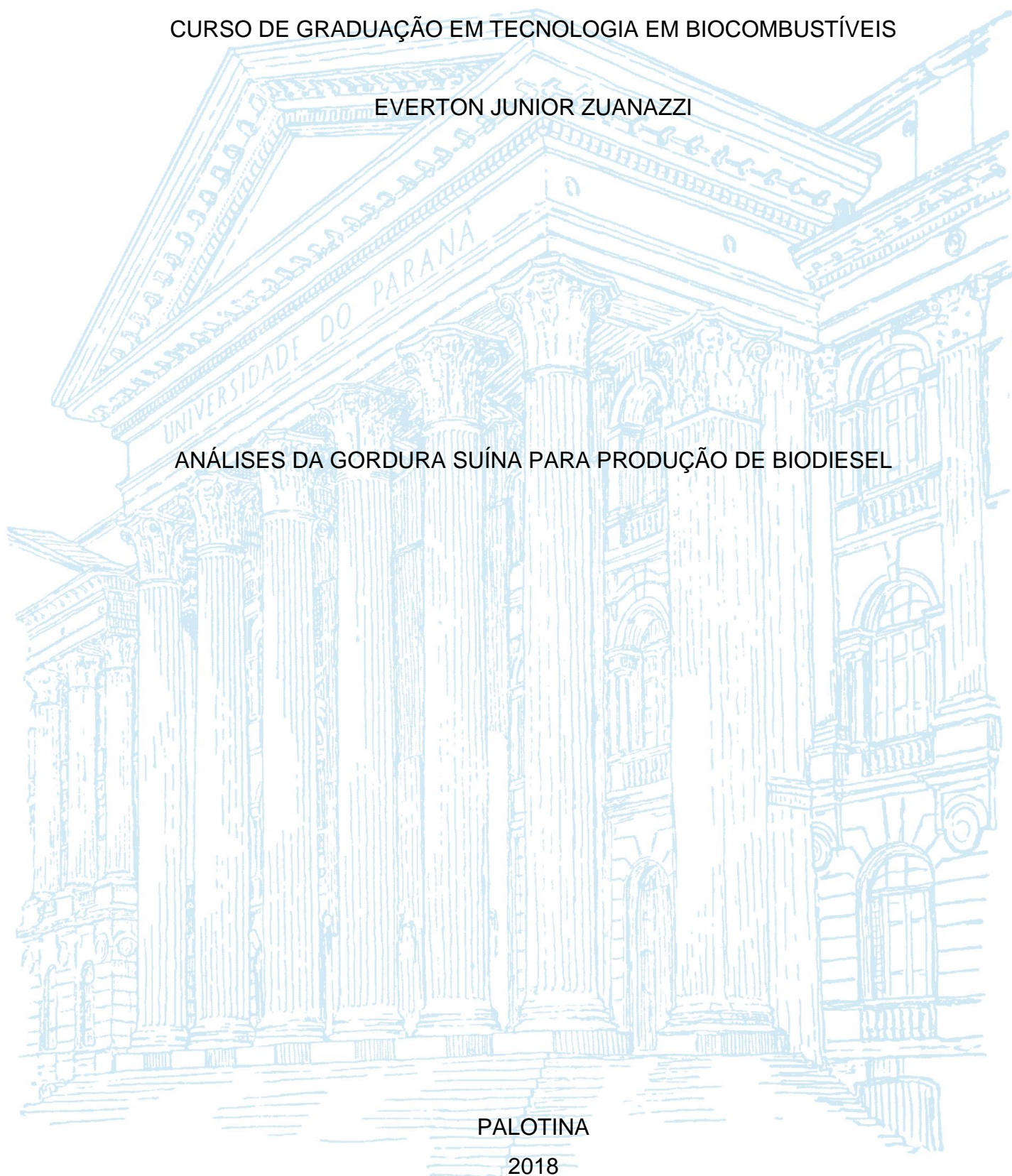
CURSO DE GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

EVERTON JUNIOR ZUANAZZI

ANÁLISES DA GORDURA SUÍNA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

PALOTINA

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EVERTON JUNIOR ZUANAZZI

**ANÁLISES DA GORDURA SUÍNA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina, apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Isac G. Rosset

Co-orientadora: Aline Bavaresco

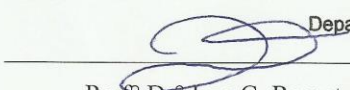
Palotina  
2018

## TERMO DE APROVAÇÃO


EVERTON JUNIOR ZUANAZZI

### ANÁLISES DA GORDURA SUÍNA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Setor Palotina, apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Biocombustíveis, pela seguinte banca examinadora:

  
Prof. Isac G. Rosset  
Departamento de Engenharias e Exatas  
STAPE: 2122450  
UFPR – Setor Palotina

Orientador – Departamento de Engenharias e Exatas da  
Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina

  
Prof. Dr. Rodrigo Sequinel

Banca Examinadora – Departamento de Engenharias e Exatas da  
Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina

  
Aline Bavaresco  
STAPE: 2130344  
UFPR – Setor Palotina

M.<sup>a</sup> Aline Bavaresco

Banca Examinadora – Departamento de Engenharias e Exatas da  
Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina

Palotina, 28 de Junho de 2018

*A Deus por tudo que tem me proporciona na vida. À minha família, especialmente minha esposa e meu filho por ter me dado forças e incentivado em minha jornada acadêmica...*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus primeiramente, que me dá sabedoria, esperança, saúde e força, para seguir em frente em minha jornada, sempre com muita fé.

Aos meus familiares em especial, a minha esposa Camila Turatto Zuanazzi, meu filho Bernardo Zuanazzi, pela compressão, me dando forças e incentivos para que não desistisse

Agradeço imensamente aos meus pais Cleusa Zuanazzi e Nadir Zuanazzi, pelas orações, apoio, incentivo, acreditando sempre no meu potencial.

Pelas verdadeiras amizades construídas durante minha jornada acadêmica em especial Leandro Jr. Ferreira, Roberto Mendes, essas amizades as levarei pela minha vida.

Aos todos os Professores do curso de tecnologia em biocombustíveis, em especial Isac G. Rosset e Rodrigo Sequinel, os quais foram meus professores de química, os quais além de professores foram grandes amigos.

Aos técnicos do laboratório da UFPR-Setor Palotina em especial Aline Bavaresco que esteve me auxiliando neste trabalho.

Tudo isso somado me deram incentivo, força, coragem e energia para conseguir chegar ao fim de parte da minha jornada acadêmica, onde daqui para frente quero me dedicar e me tornar um mestre em minha formação.

A todos, meu muito obrigado!

***“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível. ”***

***Charles Chaplin***

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar o uso de gordura animal suína, também popularmente conhecida como banha para produção de biodiesel. Embora quando comparada com as oleaginosas como a soja, a gordura suína vem sendo pouco estudada como matéria-prima para produção de biodiesel, mas por se tratar de um resíduo agroindustrial gerado em grande escala, pode ser uma alternativa favorável para a realização de produção de biodiesel. Neste trabalho foram realizadas análises físico-químicas para a caracterização da matéria-prima utilizada, como de índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de Iodo, umidade e matéria volátil, impurezas insolúveis em éter, resíduo por incineração (cinzas), absorção na região do ultravioleta e análise de ressonância magnética nuclear, onde obteve-se bons resultados, se comparados com outros trabalhos pesquisados que realizaram as mesmas análises. Neste trabalho também foi realizado a reação de transesterificação da matéria-prima via catálise básica e ácida. A transesterificação via catálise básica apresentou problemas, pois a formação de sabão não pode ser evitada, devido ao seu teor de umidade presente na matéria-prima, inviabilizando a produção de biodiesel, no entanto a catálise ácida, apresentou a formação de biodiesel com um bom desempenho reacional, sendo que a qualidade do biodiesel produzido foi considerada satisfatória.

## **ABSTRAT**

This study aimed to study the use of pork fat, also popularly known as lard for biodiesel production. Although when compared to oilseeds such as soybean, pork fat has been little studied as a raw material for biodiesel production, but because it is a large-scale agroindustrial residue, it can be a favorable alternative for the production of biodiesel. In this work, physical-chemical analyzes were carried out to characterize the raw material used, such as acidity index, peroxide index, saponification index, Iodine index, moisture and volatile matter, ether insoluble impurities, waste by incineration, absorption in the ultraviolet region and analysis of nuclear magnetic resonance, where good results were obtained, when compared with other studies that carried out the same analyzes. In this work the reaction of transesterification of the raw material through basic and acid catalysis was also carried out. The transesterification through basic catalysis presented problems, because the formation of soap can not be avoided, due to its moisture content present in the raw material, making the production of biodiesel unfeasible, however the acid catalysis, presented the formation of biodiesel with a good performance, and the quality of biodiesel produced was considered satisfactory.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: CONSUMO DE COMBUSTÍVEIS PARA TRANSPORTE.....	17
FIGURA 2: PRODUÇÃO REGIONAL DE BIODIESEL.....	18
FIGURA 3: PRINCIPAIS MATERIAS-PRIMAS UTILIZADAS - ABRIL DE 2017 .....	19
FIGURA 4: PRODUÇÃO DE SUÍNOS NO BRASIL .....	20
FIGURA 5: REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	31
FIGURA 6: AQUECIMENTO E AGITAÇÃO CONSTANTE.....	32
FIGURA 7: RESULTADO DO PROCEDIMENTO DE LAVAGAM .....	33
FIGURA 8: BIODIESEL E GLICERINA SAPONIFICADOS .....	34
FIGURA 9: TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ÁCIDA .....	35
FIGURA 10: SEPARAÇÃO DE FASES TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ÁCIDA .....	35
FIGURA 11: BIODIESEL E GLICERINA OBTIDOS NO PROCESSO .....	36
FIGURA 12: ESPECTRO DE RMN <sup>1</sup> H DA GORDURA DE PORCO .....	40
FIGURA 13: ESPECTRO DE RMN <sup>13</sup> C DA GORDURA DE PORCO. ....	41

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1: CAPACIDADE DE PRODUÇÃO E CONSUMO DE BIODIESEL .....	17
GRÁFICO 2: ESPECTRO ULTRAVIOLETA DA GORDURA SUÍNA .....	39

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: MATÉRIA-PRIMA PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL.....	19
TABELA 2: RESULTADOS OBTIDOS NAS ANÁLISES REALIZADAS .....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

Ageitec - Agência Embrapa de Informação Tecnológica

AGL - Ácidos Graxos Livre

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

BEN – Balanço Energético Nacional

BRDE – Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ISO – International Organization for Standardization

m/v – Massa/Volume

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MDL - Mecanismo do Desenvolvimento Limpo

MME – Ministério de Minas e Energias

NaCl – Cloreto de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

nm - nanômetro

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do biodiesel

RIISPOA - Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SEAB - Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento

USA/EPA - Agência de Proteção Ambiental Americana

UV/VIS - Ultravioleta/Visível

v/v – Volume/Volume

$\lambda$  – Lambda

# SUMÁRIO

1.	Introdução .....	15
1.1	Objetivo .....	15
2.	Revisão de literatura .....	16
2.1	Biodiesel .....	16
2.2	Matéria-prima .....	18
2.3	Métodos de produção .....	21
2.3.1	Transesterificação por Catálise Básica .....	22
2.3.2	Transesterificação por catálise Ácida .....	22
2.3.3	Transesterificação Enzimática .....	23
3.	Materiais .....	24
3.1	Equipamentos e vidrarias.....	24
3.2	Reagentes.....	24
3.3	Soluções.....	24
3.4	Amostras.....	24
4.	Métodos .....	25
4.1	Determinação índice de Acidez .....	25
4.2	Determinação índice de Peróxido.....	25
4.3	Índice de saponificação .....	26
4.4	Determinação de Índice de Iodo .....	27
4.5	Determinação da umidade e matéria volátil .....	28
4.6	Determinação de impurezas insolúveis em éter .....	28
4.7	Determinação de resíduo por incineração (cinzas).....	28
4.8	Absorção na região do ultravioleta .....	29
4.9	Análise de ressonância magnética nuclear .....	30
5.	Transesterificação da gordura suína .....	31
5.1	Transesterificação da gordura suína por catalise básica.....	32
5.2	Transesterificação da gordura suína por catalise ácida .....	34
6.	Resultados e discussões .....	37
6.1	Determinação de acidez.....	37
6.2	Determinação índice de Peróxido.....	38
6.3	Índice de saponificação .....	38
6.4	Determinação de Índice de Iodo .....	38

6.5	Determinação da umidade e material volátil .....	38
6.6	Determinação de impurezas insolúveis em éter .....	39
6.7	Determinação de resíduo por incineração (cinzas).....	39
6.8	Determinação de absorção na região do ultravioleta.....	39
6.9	Análise de ressonância magnética nuclear .....	40
6.10	Transesterificação por catálise básica.....	41
6.11	Transesterificação por catálise ácida .....	42
7.	Conclusão.....	43
8.	Sugestões para trabalhos Futuros .....	44
9.	Referências.....	45

## **1. Introdução**

O uso constante de combustíveis fósseis tem causado um considerado impacto na qualidade do meio ambiente, como poluição do ar, mudanças climáticas e geração de resíduos sólidos. Deste modo houve a implantação dos biocombustíveis, sendo que a sua utilização traz alguns benefícios como a redução de emissões de gases de poluentes que contribuem com o efeito estufa pois emite menos particulados, menos compostos aromáticos e menos dióxido de carbono, são produzidos a partir de fontes renováveis, deste modo podem ainda diminuir a dependência do país na importação de petróleo.

Entre os biocombustíveis produzidos no Brasil temos o etanol obtido a partir de cana-de-açúcar, e em escala crescente o biodiesel, que pode ser obtido de óleos vegetais e/ou gordura animal (ou gordura residual), o que ajuda a dar destino a esses rejeitos, uma vez que o Brasil tem grandes produções de animais para consumo de carne - suínos e bovinos. O biodiesel pode ser facilmente utilizado em motores a diesel, sem necessidade de adaptação, e ainda pode ser adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis sem necessitar qualquer ajuste ao motor de ciclo-diesel.

Entre as gorduras animais, que até pouco tempo, eram destinadas muitas vezes para o meio ambiente ou à graxaria para a produção de ração, está a gordura suína que atualmente pós realização de alguns estudos têm sido destinadas a outros processos, como por exemplo, produção de sabão e produção de biodiesel e pequenas quantidades. Estudos ainda estão sendo realizados com a gordura suína para produção de biodiesel, pois pode ser encontrada com baixo custo e em abundância, o que poderia gerar uma redução de custos de produção. Os resíduos de gorduras animais são matérias-primas atraentes porque são duas ou três vezes mais baratas do que os óleos vegetais refinados e estão disponíveis em abundância para atender a demanda de mercado para a produção de biodiesel.

### **1.1 Objetivo**

Este trabalho possui como objetivo a realização da caracterização da gordura suína para avaliar sua viabilidade de produção de biodiesel e a realização do processo de transesterificação com a gordura suína para produção de biodiesel.

## **2. Revisão de literatura**

### **2.1 Biodiesel**

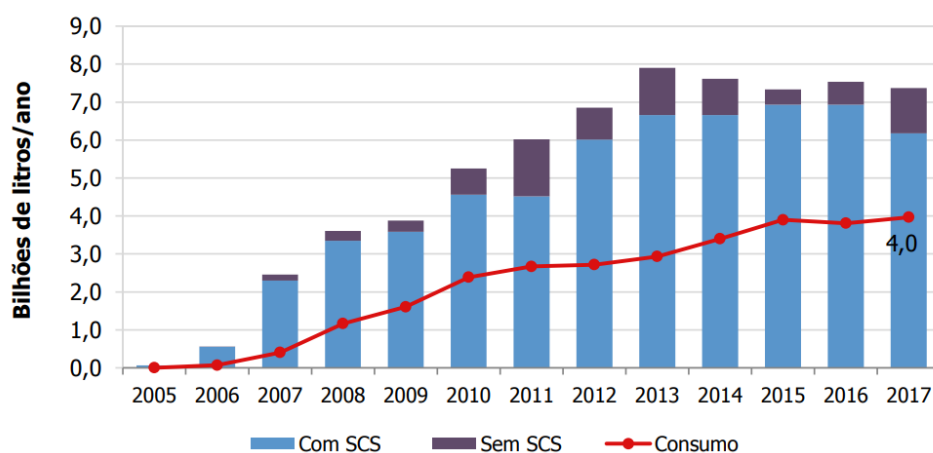
Segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo) é considerado um combustível natural de fontes renováveis, derivado de óleos vegetais, como girassol, mamona, soja, demais oleaginosas, ou de gordura animal, obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos ou gordura animal reagem com um álcool primário (metanol ou etanol), gerando dois produtos: o éster e a glicerina. Somente o éster produzido poderá ser comercializado como biodiesel, após atender algumas especificações de qualidade da ANP. O biodiesel pode ser usado em motores a ciclo-diesel, em qualquer concentração de mistura com o diesel sem haver necessidade de qualquer alteração no motor.

Tecnicamente, o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que substitui totalmente ou parcialmente o óleo diesel de fonte mineral (petróleo) em motores de combustão interna de ciclo diesel, como por exemplo motores de caminhões, tratores, ônibus e outros veículos, ou em motores estacionários, como os utilizados para geração de energia elétrica. (ageitec, Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2018)

Em 2017 a capacidade instalada de processamento de biodiesel nas 50 usinas do país atingiu 8,0 bilhões de litros em dezembro, 6,7% superior a dezembro de 2016, conforme Gráfico 1. Ainda no ano de 2017 foram consumidos 4 bilhões de litros de biodiesel no Brasil, o que representou um aumento de 4,5% em relação ao ano de 2016. Além disso, o setor teve um importante avanço, com o aumento do percentual obrigatório da mistura de biodiesel no óleo diesel de 7% para 8%, em março daquele ano. (EPE-Empresa de Pesquisa Energética, 2017)

É possível observar também que o consumo de biodiesel, 4,0 bilhões de litros, correspondeu a 49% da capacidade instalada no país, o que demonstra que há potencial para o crescimento da produção deste biocombustível. (ANP, 2018)



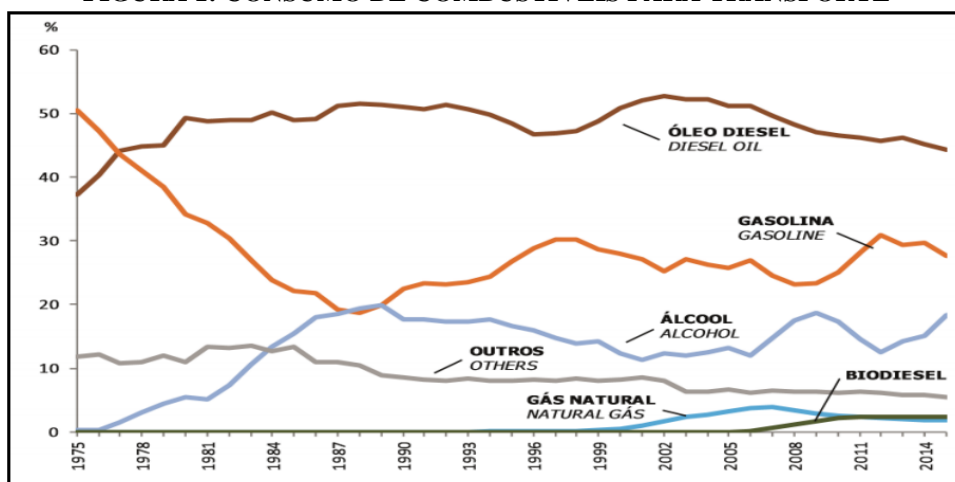
**GRÁFICO 1: CAPACIDADE DE PRODUÇÃO E CONSUMO DE BIODIESEL**

FONTE: ANP, (2017).

Nota: Selo Combustível Social (SCS) é uma distinção conferida às empresas produtoras de biodiesel que utilizam, em sua cadeia produtiva, produtos oriundos da agricultura familiar. O objetivo é a garantia de renda e estímulo à inclusão social das famílias produtoras.

Segundo algumas pesquisas realizadas, mostram que 75% do diesel no Brasil é consumido no setor de transportes, 16% no setor agropecuário utilizado para geração de energia elétrica, no uso bombeamento de água para a irrigação e acionamento de máquinas agrícolas, e cerca de só 5% no setor de transformação. A importação anual de óleo diesel variou, nos últimos anos entre 2 a 11 milhões de m<sup>3</sup>, sendo no ano de 2014 alcançada marca de por volta de 11 milhões de m<sup>3</sup>. (ANP, 2015).

Esses dados nos mostram que a matriz energética brasileira para o setor de transporte ainda é dependente do combustível fóssil, tendo uma pequena participação de biodiesel, conforme mostra a Figura:1. (BEN, 2016)

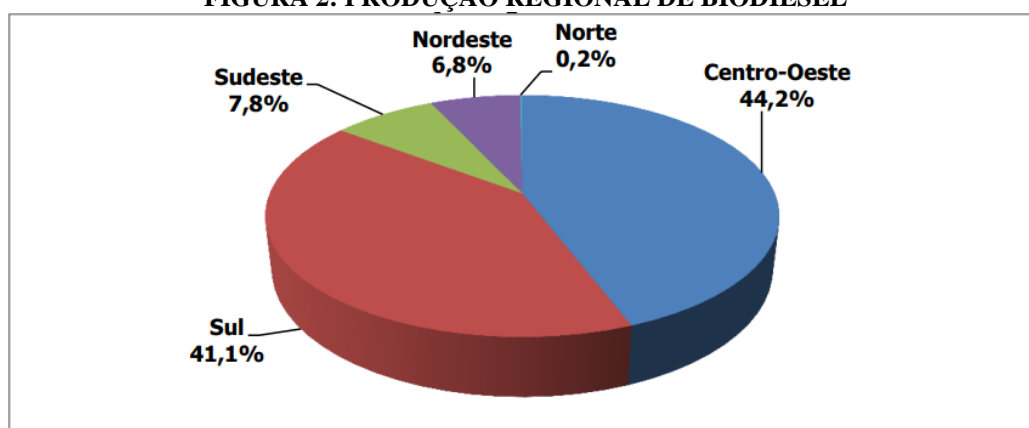
**FIGURA 1: CONSUMO DE COMBUSTÍVEIS PARA TRANSPORTE**

FONTE: BEM (2016)

A figura 1, nos mostra que entre as fontes de combustível, o biodiesel tem uma pequena e recente contribuição abaixo de 10%, sendo somente após o ano de 2005. Nos confirmando que no Brasil, as dependências de fontes fósseis ainda são muito grandes no setor de transportes.

A grande produção de biodiesel brasileira é praticamente representada pelas regiões Centro-Oeste e Sul, as quais juntas produziram 85% de todo o biodiesel consumido no país no ano de 2017, como indica a Figura 2.

**FIGURA 2: PRODUÇÃO REGIONAL DE BIODIESEL**



FONTE: EPE (2018)

## 2.2 Matéria-prima

Cada região do Brasil possui potencial para produzir biodiesel por meio de diferentes matérias primas, óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Os óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, a banha de porco, entre outros. A produção de biodiesel, a partir de gorduras animais, é atrativa, pois há grande quantidade de resíduos gordurosos gerados a baixo custo de produção e há a disponibilidade imediata de matéria-prima em áreas industriais. (EMBRAPA, 2017)

Os óleos de gorduras animais possuem estruturas químicas semelhantes aos óleos vegetais o que os diferenciam é a distribuição dos ácidos graxos. Destacam-se entre as gorduras o sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco e o óleo de mocotó (PARENTE, 2003). As origens e processos de obtenção de matéria-prima para a produção de Biodiesel podem ser classificados em quatro categorias (Tabela 1)

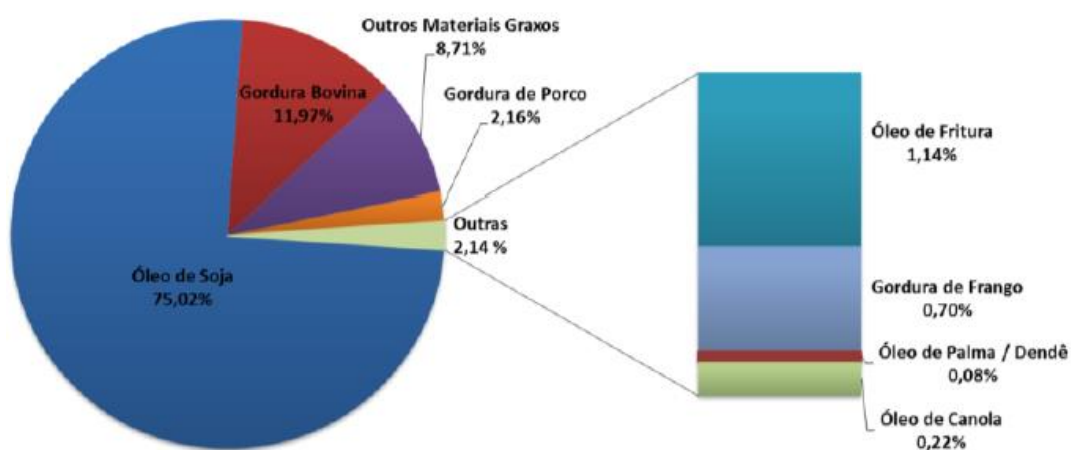
TABELA 1: MATÉRIA-PRIMA PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

CATEGORIAS			
Óleos e Gorduras de Animais	Óleos e Gorduras Vegetais	Óleos Residuais de Frituras	Matérias Graxas de Esgotos
ORIGENS			
Matadouros Frigoríficos Curtumes	Agriculturas Temporárias e Permanentes	Cocções Comerciais e Industriais	Águas residuais das cidades e de algumas Indústrias
OBTENÇÃO			
Extração com Águas e Vapor	Extração Mecânica, Extração Solvente, Extração Mista	Acumulações e Coletas	Processos em fase de Pesquisa e Desenvolvimento

FONTE: Fonte: [www.sbrt.ibict.br](http://www.sbrt.ibict.br)

A baixo podemos observar um gráfico (Figura 3) no qual a ANP (Agência Nacional de Petróleo) traz representado, a porcentagem das principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil para o período de abril de 2017, entre elas encontra-se como carro chefe o óleo de soja com 75%, sendo utilizado apenas 2,16% de gordura suína, a qual será analisada neste trabalho.

FIGURA 3: PRINCIPAIS MATERIAS-PRIMAS UTILIZADAS - ABRIL DE 2017



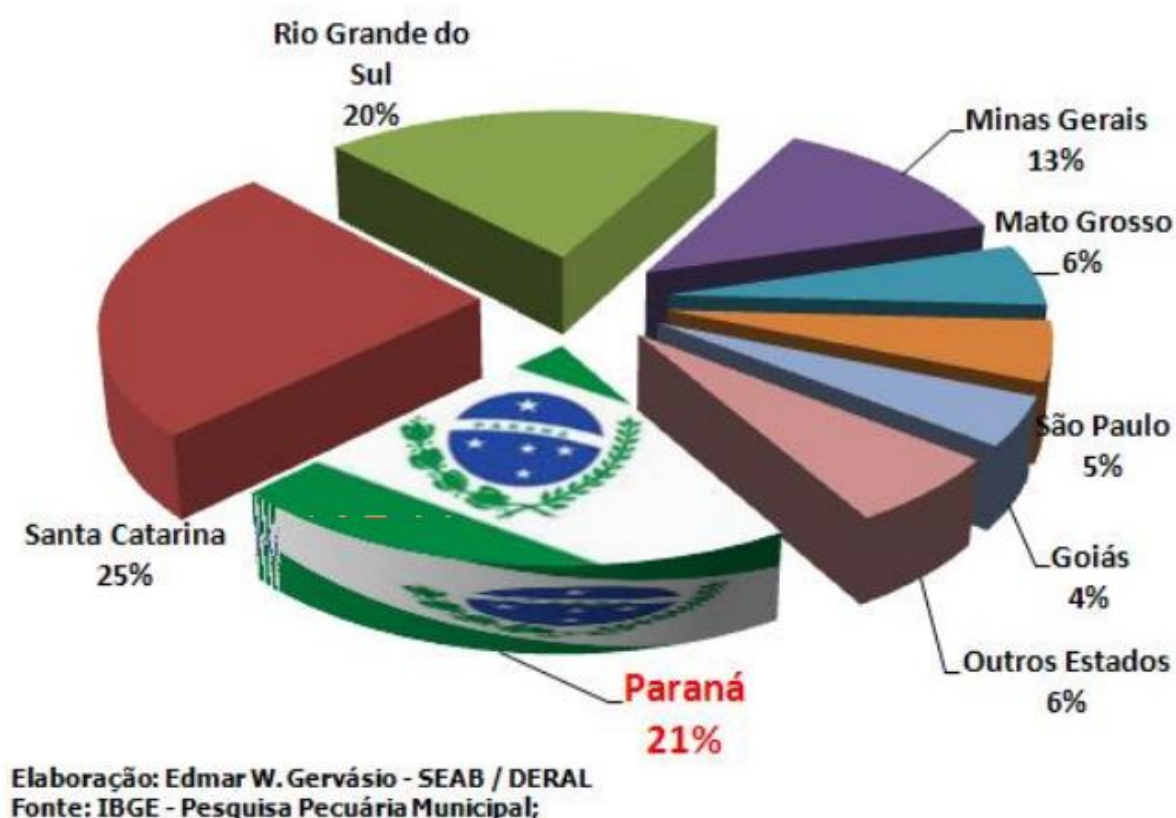
FONTE: ANP-BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL, 2017

A escolha da matéria-prima mais adequada depende largamente da oferta do mesmo, do custo, da logística e da produtividade. É uma escolha de suma importância, visto que a mesma representa cerca de 85% do custo de produção do biodiesel. (MARTINS, CARNEIRO, 2013)

Segundo a Agência Embrapa de Informação Tecnológica (EMBRAPA, 2017), são produzidos em média, no ano, 2,5 milhões de toneladas de gordura provenientes do abate industrial de aves, bovinos e suínos. Desses resíduos, podem ser aproveitados o sebo bovino, a banha de porco e o óleo de peixes e aves, sendo que, convertendo um quilo de rejeito de origem animal, é possível produzir aproximadamente 650 mililitros de biocombustíveis. (EMBRAPA, 2017)

Segundo a Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento – SEAB do Estado do Paraná, atualizada em 15/09/2017, o rebanho paranaense é de 7.134.055 cabeças, representando 17,7% do total nacional que é de 40.332.553. Sendo o Paraná atualmente o maior rebanho de suínos do Brasil, ultrapassando Santa Catarina (16,8%) e o Rio Grande do Sul (14,7%). Foram abatidos no Brasil 42.315.933 cabeças de suínos, sendo o Paraná responsável por 21% desse total (conforme Figura 4), o Paraná abateu 8.881.059 cabeças de suínos. (IBGE, pesquisa pecuária municipal)

**FIGURA 4: PRODUÇÃO DE SUÍNOS NO BRASIL**



A maior parcela da gordura suína (70-90% de triglicerídeos) está depositada na região subcutânea em todo o corpo do animal. O resto da gordura está localizada principalmente em cavidades intramusculares. A gordura suína é composta de quantidades próximas de ácidos graxos saturados e insaturados, mas a quantidade de cada componente varia de acordo com diversos

fatores que geralmente não são considerados quando se analisa a gordura ou se deseja aplicações específicas para a mesma (BELLAYER, 2009).

Toda a matéria-prima para a produção de biodiesel necessita de condições desejáveis para a realização da reação, deste modo esperamos uma maior taxa de conversão possível da matéria-prima em produto, ou seja, a matéria-prima deve estar isenta de impurezas e compostos indesejáveis. A gordura suína deste modo deve ser pré-tratada para eliminação de umidade (secagem), que pode gerar subprodutos como sabões. Também deve se remover impurezas macroscópicas por filtração, diminuir o índice de acidez, geralmente mais alto na matéria-prima bruta, mas a principal transformação dos óleos no biodiesel utilizável é feita através da reação de transesterificação, em um processo similar a hidrólise, exceto pela utilização do álcool, em vez da água. (RIBEIRO, 2010)

### **2.3 Métodos de produção**

Da mesma forma que os óleos vegetais, as gorduras animais também podem ser transformados em biodiesel, devido ao fato de suas estruturas químicas serem semelhantes e, portanto, as duas possuem moléculas triglicérides de ácidos graxos. Em comparação com o biodiesel vegetal, a gordura animal apresenta vantagens como o maior número de cetano, maior estabilidade de oxidação e menor teor de iodo. A análise, por outro lado, mostra que, em contrapartida, a gordura animal apresenta uma maior quantidade de enxofre e no processo de fabricação há a formação de sabões ao invés de biocombustíveis, diminuindo a eficiência do processo. (EMBRAPA, 2017)

O Biodiesel pode ser obtido por processos de transesterificação, o mais usado industrialmente podendo ser realizado por diferentes rotas catalíticas, sendo básica, ácida ou enzimática. Outra forma de obter biocombustíveis é o craqueamento catalítico, porém o produto obtido por esse processo não se enquadra na definição de biodiesel. (VASCONCELOS, 2011). Pode-se também realizar o uso de catalisador para acelerar a reação, podendo este ser ácido, básico ou enzimático, contudo o hidróxido de sódio torna-se mais viável economicamente e por disponibilidade no mercado (PARENTE, 2003).

A reação com metanol, de cadeia mais curta e mais polar que o etanol, é tecnicamente mais viável e atualmente o mais utilizado. O etanol pode ser utilizado desde que anidro (com teor de água inferior a 1%), visto que a água atua como inibidor da reação favorece para a produção de sabão. É fundamental salientar que no Brasil, a vantagem da rota etílica é devida a grande oferta de álcool etílico, encontrada de forma disseminada em todo o território nacional. Mas, os custos diferenciais referentes ao valor de fretes para o abastecimento de

etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar na tomada de decisão do processo. O uso do etanol tem vantagem sobre o uso do metanol, quando o metanol é obtido de derivados do petróleo. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser também produzido a partir da biomassa, quando a suposta vantagem ecológica do etanol pode desaparecer. (PARENTE, 2003 apud DANTAS, 2006)

### **2.3.1 Transesterificação por Catálise Básica**

Este processo é usado quando a quantidade de ácidos graxos livres não é elevada, pois em situações em que estes ácidos estiverem em grandes quantidades irão favorecer as reações de saponificação, diminuindo assim a eficiência da conversão da reação. Este processo é o mais atrativo industrialmente para produção de biodiesel, devido ao catalisador básico ter baixo custo, ter mais eficiência, ser menos corrosivo, mais rápido e requerer menores temperaturas durante sua reação. (BENEVIDES, 2011; BULE 2014).

O hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio são as bases mais empregadas nesse tipo de processo básico, no entanto, é necessário controlar o teor de água no álcool e no óleo já que estes catalisadores são consumidos pela saponificação. (BENEVIDES, 2011).

A formação destes sabões, resulta um consumo desnecessário do catalisador alcalino, reduzindo a sua eficiência catalítica e podendo levar à formação de subprodutos indesejáveis que comprometem significativamente o rendimento reacional (BULE, 2014)

### **2.3.2 Transesterificação por catálise Ácida**

Os catalisadores utilizados neste método incluem o ácido sulfúrico, fosfórico, hidrocloreto e ácidos sulfônicos orgânicos. Esta rota é mais utilizada quando os ésteres de glicerina possuem alto teor de ácidos graxos livres, como por exemplo os óleos usados em frituras. Esse processo esterifica os ácidos graxos livres e não forma sabões, fazendo com que o rendimento da reação aumente, facilitando a separação e purificação das fases. (BENEVIDES, 2011; BULE, 2014)

Este processo trata-se de uma reação muito lenta, quando comparamos com a que ocorre pela via alcalina, mas também pode alcançar rendimentos próximos de 99%. Este processo de transesterificação requer temperaturas elevadas (acima de 100 °C) e mais de 3 horas para atingir uma boa taxa de conversão, já que seu processo reacional é menos favorável comparada com a via alcalina (básica). A catálise ácida possui como desvantagem o alto poder de corrosão dos equipamentos, devido aos ácidos empregados, que podem danificar os equipamentos (BENEVIDES, 2011).

### 2.3.3 Transesterificação Enzimática

Este processo utiliza lipases para a conversão de triacilgliceróis a ácidos graxos livres e glicerol. As lipases são capazes de aumentar a velocidade da reação de quebra de gorduras animal ou vegetal, com a liberação de ácidos graxos livres. Sendo a utilização destes biocatalisadores bastante atrativa comercialmente, e ainda são capazes de proporcionar a síntese de ésteres alquílicos específicos e a fácil recuperação do glicerol. (BENEVIDES, 2011; BULE, 2014)

Os óleos e gorduras contendo triacilgliceróis constituídos de ácidos graxos de cadeia longa, ou seja, ligações ésteres tríplexes de baixo peso molecular, são considerados substratos naturais para lipases, enquanto as esterases atuam sobre um único tipo de ligação éster, liberando ácidos graxos. (BIER, 1955; BROCKMAN, 1984)

A transesterificação via catálise enzimática apresenta outras vantagens, entre elas a inexistência de rejeito aquoso alcalino, ou seja, não formam sabões durante a reação, maior seletividade, menor sensibilidade à presença de água, melhores condições de separação do biodiesel, além de ser uma opção mais atrativa ambientalmente pois não há uso de produtos químicos como catalisadores. A principal desvantagem desse processo ainda é o alto custo das enzimas puras, que está diretamente relacionado com a disponibilidade de enzimas no mercado. Há também exigência de maior tempo reação considerado desvantajoso para um processo industrial. (CASTRO, 2004, HA et al. 2007).

### **3. Materiais**

#### **3.1 Equipamentos e vidrarias**

Os materiais utilizados para a realização deste trabalho foram: Balança analítica, frasco Erlenmeyer de 125, 250 e 500 ml, proveta de 25 e 50 ml e bureta de 25 ml, pipeta graduada de 1 ml, 2, 5, 20 e 25 ml, condensador de água, banho-maria, chapa aquecedora com controle de temperatura, agitador magnético com controle de agitação, estufa, cronômetro, papel de filtro qualitativo frasco Erlenmeyer de 500 ml com tampa esmerilhada, dessecador com sílica gel, pinça, espátula de metal, cadinho de Gooch, cápsula de porcelana de 50 ml, mufla e capela de exaustão. Espectrofotômetro UV/VIS (Marca: Thermo Electron Corporation, Modelo: Aquamate), cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, balões volumétricos de 25 ml, colunas de vidro cromatográficas com comprimento de 450 mm, diâmetro interno de 35 mm, provida de tubo de descarga com 10 mm de diâmetro aproximadamente.

#### **3.2 Reagentes**

Os solventes utilizados para realização deste trabalho foram: Ácido acético 99,7%, Etanol 95%, Clorofórmio 99,8%, Tolueno 99,5%, Metanol 99,8% (ambos da marca Êxodo), Ácido clorídrico 37% Marca: CRQ, Hidróxido de potássio 85% marca: Synth.

#### **3.3 Soluções**

Os reagentes utilizados para realização deste trabalho foram: Solução de éter-álcool (2:1) neutra, Solução fenolftaleína, Solução de hidróxido de sódio 0,1 M e 0,01 M, Amido solúvel, Iodeto de potássio, Solução de amido 1% m/v, Solução de ácido acético-clorofórmio (3:2) v/v, Solução de tiosulfato de sódio 0,1 M e 0,01 M, Solução de ácido clorídrico 0,5 M, Solução de fenolftaleína, Solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% m/v, Tiosulfato de sódio, Água destilada. Solução saturada de iodeto de potássio.

#### **3.4 Amostras**

As análises deste presente trabalho foram realizadas no laboratório de química orgânica da UFPR setor Palotina, localizado na Rua Pioneiro, 2153, na cidade de Palotina-PR, utilizando como matéria-prima gordura de suína coletada na cidade de Guaira-PR, com a qual



foram realizadas algumas análises para caracterização da gordura suína utilizada no desenvolvimento deste trabalho, todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### 4. Métodos

Para realização de todas as análises, utilizou-se como referência os métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz, capítulo XVI ÓLEOS E GORDURAS.

##### 4.1 Determinação índice de Acidez

Esta análise pode fornecer um dado importante de avaliação do estado de conservação do óleo, um processo de decomposição por hidrólise, oxidação ou fermentação altera a concentração de íons de hidrogênio. O índice de acidez é definido como a massa em gramas de hidróxido de potássio necessária para neutralizar um grama da amostra de óleo ou gordura.

O método é aplicável a óleos vegetais brutos e refinados, e gorduras animais.

Pesou-se 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 ml. Após foi adicionado 25 ml de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína e foi titulado com solução de hidróxido de sódio 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea (a qual persistiu por 30 segundos sem alteração da cor).

Cálculo:

$$\frac{(v_t - v_c \times M \times 56,11)}{m} = \text{Acidez em solução molar, por cento, v/m}$$

V<sub>t</sub> é o volume em ml de hidróxido de potássio gasto na titulação das amostras;

V<sub>c</sub> é o volume em ml de hidróxido de potássio gasto na titulação dos controles;

M é a molaridade da solução de hidróxido de potássio em mol/L<sup>-1</sup> usada na titulação;

m é massa em g da amostra.

##### 4.2 Determinação índice de Peróxido

Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura. É aplicável a todos os óleos e gorduras normais incluindo margarina e creme vegetal.

Pesou-se (5 ± 0,05) g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 250 ml. Onde foi adicionado 30 ml da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitado até a dissolução da amostra. Em seguida foi adicionado 0,5 ml da solução saturada de KI e deixado em repouso ao abrigo da luz por aproximadamente 1 (um) minuto. Acrescentou-se 30 ml de água e em

seguida realizou-se a titulação com solução de tiossulfato de sódio 0,01 M, com constante agitação. Continuou-se a titulação até que a coloração amarela tenha quase desaparecido. Adicionou-se 0,5 ml de solução indicadora de amido 1% e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Foi preparado uma prova em branco, nas mesmas condições e titulada.

Cálculo

$$\frac{(A - B) \times N \times f \times 100}{P} = \text{Índice de peróxido em 1000 g da amostra}$$

A = nº de mL da solução de tiossulfato de sódio (0,01 N) gasto na titulação da amostra

B = nº de mL da solução de tiossulfato de sódio (0,01 N) gasto na titulação do branco

N = normalidade da solução de tiossulfato de sódio

f = fator da solução de tiossulfato de sódio.

P = nº de g da amostra

A determinação do índice de peróxido indica os níveis de oxidação em que se encontra o óleo/gordura no ato da análise

### 4.3 Índice de saponificação

Se trata da quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra, sendo este método aplicável a todos os óleos e gorduras, e expressa o massa de mg de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra de óleo ou gordura.

Nesta análise filtrou-se a gordura em papel de filtro para remover impurezas e traços de umidade, pois a amostra deveria estar completamente seca. Pesou-se uma quantidade de amostra (5g), de tal modo que sua titulação correspondesse de 45 a 55% da titulação do branco. Em seguida foram adicionados 50 ml da solução alcoólica de KOH. Então, preparou-se um branco e procedeu o andamento analítico, simultaneamente como realizado com a amostra. Ferveu suavemente sob refluxo até a completa saponificação da amostra (aproximadamente uma hora). Após o resfriamento do frasco, foi lavado a parte interna do condensador com um pouco de água destilada, em seguida desconectado o condensador onde foi adicionado 1(ml) do indicador (solução de fenolftaleína) e titulado com a solução de ácido clorídrico 0,5M até o desaparecimento por completo da cor rósea.

Cálculo

$$\frac{28,06 \times f \times (A - B)}{P} = \text{Índice de saponificação}$$

A = volume gasto na titulação da amostra

B = volume gasto na titulação do branco

f = fator da solução de HCl 0,5 M

P = nº de g da amostra

#### 4.4 Determinação de Índice de Iodo

Índice de iodo é a medida do grau de insaturação e é expresso em termos de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de amostra.

Pesou-se em balança analítica cerca de 0,10 a 0,15 g de gordura, a qual em seguida foi transferida para um Erlenmeyer de 250 ml e adicionou-se 15 ml de etanol a 96% a 50°C sob aquecimento e vigorosa agitação magnética durante 5 minutos. O Erlenmeyer foi mantido coberto durante o processo de dissolução. Em seguida interrompeu-se o aquecimento e adicionado 20 ml da solução de iodo e 200 ml de água destilada, a 5°C. A solução foi agitada suavemente por 5 minutos para evitar perda de iodo. Deu-se início a titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio a 0,01 mol/L<sup>-1</sup>, até a solução atingir uma cor amarela pálida.

Após foi adicionado 3 ml de solução de amido 1% e prosseguido com a titulação até o desaparecimento da cor azul, resultando em uma solução de cor branca leitosa. A prova do branco seguiu as mesmas condições do método.

Cálculo

$$\frac{[(A - B) \times C \times 12,69]}{m} = \text{Índice de iodo}$$

B= Volume da solução de tiosulfato de sódio (em ml) usado na titulação do branco

A= Volume da solução de tiosulfato de sódio (em ml) usado na titulação das amostras

C= Concentração da solução de tiosulfato em mol/L-1

12,69= Peso molecular da solução de iodo 0,1M

M= massa da amostra em gramas

Segundo Lima e Gonçalves o índice de iodo relaciona-se com a quantidade de duplas ligações presentes na amostra. Este parâmetro por sua vez tem sido usado como estimativa do grau de insaturação de óleos vegetais e gorduras. (LIMA & GOLÇALVES, 1994) Quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo aumentando, desta forma, o valor da análise. (DA SILVA, 2010).

#### 4.5 Determinação da umidade e matéria volátil

A determinação da umidade e matéria volátil é um dos parâmetros legais para a avaliação da qualidade de óleos e gorduras, sendo realizada por aquecimento direto a 105°C, em estufa.

Cálculo

$$\frac{100 \times N}{P} = \text{umidade ou substâncias voláteis a } 105^{\circ}\text{C, por cento, m/m}$$

N = N° de gramas de umidade (perda de massa em g)

P = N° de gramas da amostra

Pesou-se de 2 a 10 g da amostra em cápsula de porcelana, previamente tarada. Foi aquecido durante 3 horas. Em seguida realizado o seu resfriamento em dessecador com sílica gel até a temperatura ambiente, onde após o equilíbrio térmico realizou-se a determinação da massa.

#### 4.6 Determinação de impurezas insolúveis em éter

É aplicável para todos os tipos de gorduras e óleos, determina impurezas e/ou outras substâncias estranhas insolúveis em éter de petróleo.

Para realização desta análise utilizou-se o resíduo resultante da determinação da umidade e matéria volátil, ao qual foram adicionado 50 ml de éter de petróleo no resíduo e levado para aquecimento em banho-maria para dissolver a gordura. Após foi filtrado em cadinho de Gooch sob vácuo. Foram realizadas cinco lavagens com porções de 10 ml de éter de petróleo a quente, permitindo que cada porção escoasse primeiro para depois adicionar a outra porção. O Cadinho foi seco e mantido em estufa (101 ± 1)°C, até permanecerem com peso constante, sendo levado em seguida para o dessecador com sílica gel para seu resfriamento até temperatura ambiente.

Cálculo

$$\frac{p \times 100}{P} = \text{Impurezas insolúveis, por cento, m/m}$$

p = massa das impurezas insolúveis no éter de petróleo

P = massa da amostra seca

#### 4.7 Determinação de resíduo por incineração (cinzas)

Este método determina o resíduo remanescente depois de incineração sob condições específicas de teste. Aplicável para gorduras animais e óleos vegetais e marinhos.

Fundamenta-se na perda de peso que ocorre quando o produto é incinerado a 550°C, com destruição da matéria orgânica sem apreciável decomposição dos constituintes do resíduo mineral ou perda por volatilização.

Cálculo

$$\frac{p \times 100}{P} = \text{Teor de cinzas, por cento, m/m}$$

p = massa das impurezas insolúveis no éter de petróleo

P = massa da amostra seca

Foi colocado o papel de filtro contendo os insolúveis totais em éter obtido (conforme método 4.6) em uma cápsula de porcelana de 50 ml, previamente realizou o aquecimento em mufla a 550°C por 1 hora. Em seguida foi resfriado em dessecador de sílica gel até a temperatura ambiente e então foi realizado a pesagem das amostras.

#### 4.8 Absorção na região do ultravioleta

Este método descreve o procedimento para o exame espectrofotométrico de óleos e gorduras na região do ultravioleta. A análise espectrofotométrica na região do ultravioleta pode fornecer informações sobre a qualidade de um óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento, por ser uma análise qualitativa de alta precisão, pode-se ser utilizada para diagnosticar prováveis alterações contidas da matéria-prima.

Neste método, o óleo ou gordura em questão é dissolvido em solvente apropriado e a extinção da solução é determinada nos comprimentos de onda especificados, usando como referência o solvente puro. Estas absorções são expressas como extinções específicas  $E_{1cm}^{1\%}$  (a absorbância de uma solução a 1% do óleo no solvente especificado, numa espessura de 1 cm), convencionalmente indicadas por K.

Pesou-se aproximadamente 0,25 g da amostra em um balão volumétrico de 25 ml, e completado o volume com ciclohexano e homogeneizado (solução A). A solução resultante ficou perfeitamente límpida, não sendo necessário filtrar através de papel de filtro. Transferiu-se 5 ml desta solução e diluído a 25 ml com o ciclohexano em balão volumétrico (solução B). Uma cubeta foi cheia com a solução A e realizado a medida de absorbância a 270 nm, usando o mesmo solvente como referência, em espectrofotômetro previamente calibrado.

Cálculo

$$\frac{A_{\lambda}}{C \times l} = K_{\lambda} = E_{1cm}^{1\%}$$

$K_{\lambda}$  = extinção específica no comprimento de onda  $\lambda$

$A\lambda$  = absorvância medida no comprimento de onda  $\lambda$

$c$  = concentração da solução em g/100 ml

$l$  = caminho óptico da cubeta em cm

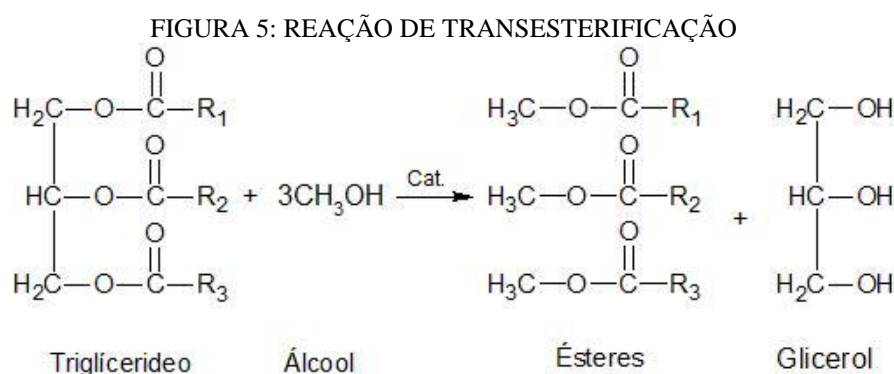
#### **4.9 Análise de ressonância magnética nuclear**

A determinação da composição de ácidos graxos a partir da análise dos ésteres metílicos auxilia no estudo de fraudes e na avaliação do conteúdo nutricional de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal.

Os espectros de RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos na central analítica do IQSC-USP em um equipamento Bruker TM -400 Ultrashield NMR. As amostras foram dissolvidas em 0,6 ml de clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>; Cambridge Isotope Laboratories TM, USA). Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente (25°C) utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

## 5. Transesterificação da gordura suína

A transesterificação ocorre de forma estequiométrica numa relação molar de três mol de álcool para um mol de triglicerídeos (Figura5). O equilíbrio do processo de formação é deslocado para a formação do produto utilizando álcool metílico ou etílico em excesso ou pela remoção contínua do produto. Os álcoois, metanol e etanol, são mais utilizados na produção de ésteres no processo de transesterificação, pois são álcoois de cadeia curta, polares, e de baixo custo. (HELWANI et al., 2009).



FONTE: O AUTOR

Atualmente o álcool mais utilizado na produção do biodiesel devido ao baixo custo e por suas propriedades físicas e químicas é o metanol. No entanto a sua utilização tem alto risco de explosão quando está na forma de vapor, ele apresenta também baixo ponto de ebulição. (LEUNG; WU, LEUNG, 2010).

Segundo Ma e Hanna (1999), alguns procedimentos realizados no biodiesel oriundo de óleos vegetais não são apropriados para as gorduras animais, por existirem diferenças nas propriedades de cada matéria-prima. Com isso tornam-se necessários novos estudos em relação à utilização da gordura animal para produção de biodiesel, pois a utilização desse resíduo além de reduzir os custos de produção, contribuiria para reduzir os impactos ambientais oriundos do seu descarte in natura nos abatedouros. O processo de produção de biodiesel inclui a reação de transesterificação, onde as moléculas de triglicerídeos reagem com as moléculas de álcool para produzir ésteres (biodiesel) e glicerol. (MA e HANNA, 1999)

Na maioria das vezes o biodiesel é produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais em meio básico homogêneo (KNOTHE et al., 2006). Apesar do estudo deste sistema

ser amplamente apresentado em diversas fontes de literatura, pouco se encontra a respeito da produção de biodiesel a partir de gordura animal dentre elas banha suína.

### 5.1 Transesterificação da gordura suína por catalise básica

Em um balão de duas bocas de 250 ml equipado com um condensador de refluxo, foi introduzido a gordura suína (10 g), onde permaneceu sob agitação moderada e constante até atingir 70°C em banho de óleo utilizando agitador magnético (conforme Figura 6). Foi preparado 0,1 g de NaOH dissolvido em 10 ml de metanol, a mistura foi adicionada em gotas vagarosamente, com auxílio de uma seringa.

FIGURA 6: AQUECIMENTO E AGITAÇÃO CONSTANTE



FONTE: O AUTOR (2018)

A mistura foi deixada sob aquecimento a uma temperatura constante de 70°C e agitação por 30 min (figura 3).

Em seguida foi transferida para um funil de separação de fases, onde permaneceu por um período de 24 horas para possibilitar a separação do glicerol e do biodiesel. Após esse período de repouso para realização da separação, foi observado o enrijecimento do material ainda dentro do funil de separação, caracterizando a formação de sabão, não ocorrendo a produção de biodiesel.



Deste modo foi realizado algumas alterações e adaptações, quanto ao método reacional, adicionando 10 ml de metanol juntamente com a gordura, para realização da agitação e do aquecimento, e então novamente foi realizado o processo de transesterificação, sob as condições de temperatura e tempo reacional igual ao primeiro. Após a reação foi adicionado a mistura em um funil de separação de fases, onde esperou-se por um período de 24 horas a separação das fases do glicerol e do biodiesel. Após o período de separação, conseguiu-se um produto líquido, deste modo foi realizado a separação das fases, procedendo com a lavagem do biodiesel resultante da reação com 30 ml de água destilada para retirar outras impurezas presente, mas ao entrar em contato com a água o produto da reação ficou totalmente branco, com características de sabão, indicando a saponificação no processo de lavagem.

FIGURA 7: RESULTADO DO PROCEDIMENTO DE LAVAGAM



**FONTE:** O AUTOR (2018)

Nota: A imagem à direita está o biodiesel antes da realização de lavagem e na imagem da esquerda está a mistura com aspecto de sabão formada após adição de água destilada para realização da lavagem do biodiesel.

Deste modo realizou-se a terceira tentativa de transesterificação, realizando-se os mesmos procedimentos que foram realizados no segundo processo reacional. Obtendo o mesmo resultado reacional, e colocado no funil de separação de fases para separação da

mistura de glicerol e biodiesel. Após a separação completa ocorrida no período de 24 horas, foi colocado o glicerol obtido e o biodiesel em dois Becker diferentes e levados para a capela para evaporação dos reagentes, onde permaneceram pelo período de 24 horas.

Após esse tempo na capela de exaustão para a evaporação do metanol durante o período de 24 horas, observou-se a formação de sabão tanto no recipiente que continha a glicerina quanto o que continha o biodiesel (conforme figura 8).

FIGURA 8: BIODIESEL E GLICERINA SAPONIFICADOS



FONTE O AUTOR 2018

Nota: A imagem à direita está o biodiesel e na imagem da esquerda está a glicerina obtida, ambos sólidos e com aspecto de sabão.

Após a obtenção deste resultado em ambos processos reacionais, não havendo a produção de biodiesel e sim de sabão, foi obtido a certeza da inviabilidade este processo de catálise básica com a matéria-prima utilizada, e não de erros reacionais, deste modo foi realizado o processo de transesterificação por catálise ácida conforme descrito a seguir.

## 5.2 Transesterificação da gordura suína por catalise ácida

Em um balão de duas bocas de 250 ML equipado com um condensador de refluxo, foi introduzido a gordura suína (10 g) juntamente com 20 ML de metanol e 40 ML de tolueno, onde permaneceu sob agitação constante e moderada utilizando agitador magnético até atingir 120 °C em banho de óleo (conforme Figura 9). Após o começo do refluxo (em aproximadamente 110 °C) foram adicionados 0,2 ML de ácido sulfúrico concentrado, onde o mesmo foi adicionado gota-à-gota, atentamente, com auxílio de uma seringa, pela boca que continha a rolha. Onde a mistura reacional foi deixada sob aquecimento e agitação a uma temperatura constante de 120 °C por um período de horas.

FIGURA 9: TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ÁCIDA



FONTE: O AUTOR 2018

Após este período reacional a mistura obtida foi transferida para um funil de separação de fases, onde permaneceu por um período de 24 horas para possibilitar a separação dos compostos glicerol e biodiesel. A fase inferior (glicerol) foi separada da fase superior (biodiesel) conforme mostrado na Figura 10.

FIGURA 10: SEPARAÇÃO DE FASES TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ÁCIDA



FONTE: O AUTOR 2018

Como o processo de lavagem havia apresentado problemas no processo anterior (rota básica) não foi realizada neste processo. Depois de devidamente realizado a separação das fases, as mesmas foram colocadas em Becker separados e foram deixadas na capela de exaustão para ocorrer a evaporação do metanol durante um período de 24 horas. Após este período pode se observar que ocorreu a formação de biodiesel e de glicerina nos recipientes. Na figura abaixo (figura 11) podemos observar a formação do biodiesel e da glicerina conforme citado no texto acima.

FIGURA 11: BIODIESEL E GLICERINA OBTIDOS NO PROCESSO



FONTE: O AUTOR 2018

Nota: A imagem à direita está glicerina e na imagem da esquerda está o biodiesel obtido.

## 6. Resultados e discussões

Abaixo podemos observar na tabela 1 os resultados obtidos nas análises realizadas para caracterização da matéria prima utilizada para produção de biodiesel por meio de transesterificação de catálise ácida, logo mais será abordado e debatido cada um dos resultados obtidos.

TABELA 2: RESULTADOS OBTIDOS NAS ANÁLISES REALIZADAS

Parâmetros Avaliado	Valor Obtido	Valores de Referência	Valores da Literatura
Índice de Acidez (mg/g)	0,48	<1 <sup>f</sup>	0,14 - 5,77 <sup>c</sup>
Teor de peróxido (meq/g)	0,03	Máx. 5 <sup>f</sup>	<10 <sup>a</sup>
Teor de saponificação (mg/g)	95,32	190 - 194 <sup>f</sup>	189 - 195 <sup>d</sup>
Índice de iodo (g/100g)	70,67	55-68	120-143 <sup>a</sup>
Teor de impurezas insolúveis em éter(%)	0,01	<1 <sup>f</sup>	0 <sup>c</sup>
Teor de cinzas (%)	0,02	---	0,01 <sup>a</sup>
Teor de umidade (%)	0,08	<1 <sup>f</sup>	0,11 <sup>e</sup>

FONTE: O AUTOR (2018)

Nota: os valores de referência e de literatura foram encontrados conforme citado abaixo

<sup>a</sup> BRASIL, Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA, Resolução RDC nº 270/05 (1999)

<sup>b</sup> BRASIL, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, Resolução ANP nº 45/14 (2014)

<sup>c</sup> Silva (2010)

<sup>d</sup> Souza (2010)

<sup>e</sup> Arruda Botelho (2012)

<sup>f</sup> Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal (2003)

### 6.1 Determinação de acidez

Índice de Acidez encontrado foi de 0,48 mg de NaOH/g. A literatura consultada, verificou-se certa divergência das metodologias para determinação do índice de acidez total, dificultou estabelecer inferências comuns, muitas vezes as referências obtidas não permitiam estabelecer qualquer correlação, seja pela ausência de metodologia ou por diferença nas equações e valores obtidos.

Ainda sobre o índice de acidez, Silva (2010) utilizando a mesma metodologia do presente estudo, verificou uma variação de valores entre 0,14 a 5,77 mg de KOH/ g em seis amostras de resíduo gorduroso analisadas. Enquanto o parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal traz como valor de referência valor <1.

## **6.2 Determinação índice de Peróxido**

O Índice de Peróxidos encontrado na análise foi de 0,03 meq de peróxido/Kg de amostra. O valor obtido na análise para o índice de peróxido encontra-se dentro dos padrões conforme citado nos parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal, tendo como referência para esta análise o valor de 0 até no máximo 5 meq de peróxido/Kg de amostra, deste modo a amostra se encontra dentro dos parâmetros para o índice de peróxido.

## **6.3 Índice de saponificação**

O valor encontrado na análise foi de 95,32mg KOH/g de resíduo gorduroso, enquanto os parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal traz o valor de referência de 190-194. Devido a poucas informações e estudos sobre a matéria prima em análise, não foi possível encontrar resultados para esta análise em literaturas, desta forma, o resultado obtido foi comparado com os parâmetros do óleo de soja da ANVISA, por ser a matéria prima mais utilizada, o qual estabelece em sua Resolução RDC nº 270/05 que o índice de saponificação do óleo soja esteja numa faixa de 189 a 195 mg KOH/g de amostra.

## **6.4 Determinação de Índice de Iodo**

O valor encontrado neste trabalho para análise de índice de iodo é de 70,67 g I/100g de amostra de óleo ou gordura analisada. Enquanto os parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal traz o valor de referência de 55-68 g I/100g de amostra de óleo ou gordura analisada. Já na literatura não foram encontrados valores para análise, desta forma, o resultado obtido foi comparado com os parâmetros do óleo de soja da ANVISA, por ser a matéria prima mais utilizada, o qual estabelece em sua Resolução RDC nº 270/05 que o índice de iodo do óleo soja esteja numa faixa de 120-1435 g I/100g de amostra de óleo ou gordura analisada

## **6.5 Determinação da umidade e material volátil**

O valor de teor de umidade e material volátil foi de 0,08%. Não se encontrou em normas uma quantidade de umidade permissível para óleos e gorduras comercializados. Arruda Botelho (2012) faz referências de 0,11 para a análise de umidade e material volátil.

## 6.6 Determinação de impurezas insolúveis em éter

O valor da análise de determinação de impurezas insolúveis em éter encontrado foi de 0,01%. Enquanto os parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal traz o valor de referência de <1%, na literatura foi encontrado valores para referenciar esta análise de 0, sendo assim o resultado obtido encontra-se dentro dos valores citados.

## 6.7 Determinação de resíduo por incineração (cinzas)

O valor da análise de determinação de resíduo por incineração também conhecido como teor de cinzas foi de 0,02%.

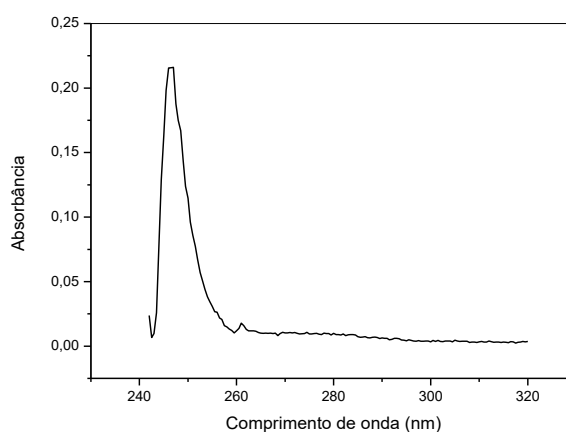
Devido a poucas informações e estudos sobre a matéria prima em análise, não foi possível encontrar resultados para esta análise em literaturas, e nem normas de uma quantidade permissível para uma possível comparação do valor resultante desta análise, desta forma, o resultado obtido foi comparado com os parâmetros do óleo de soja da ANVISA, por ser a matéria prima mais utilizada, o qual estabelece em sua Resolução RDC nº 270/05 onde o resíduo por incineração (cinzas) esteja numa faixa de 0,01%.

Deste modo o resultado obtido para esta análise se encontra dentro dos parâmetros.

## 6.8 Determinação de absorção na região do ultravioleta

Nesta análise pode-se observar que o comprimento de onda que obteve maior absorção foi de 247nm, não foi localizado outros trabalhos que realizaram este experimento para possível comparativo do resultado obtido nesta análise. Alves, Franciele analisou espectros UV de amostras de óleo de soja transgênico e convencional os quais apresentaram um resultado de maior absorção de 300 e 340 nm. (Alves, 2015)

GRÁFICO 2: ESPECTRO ULTRAVIOLETA DA GORDURA SUÍNA

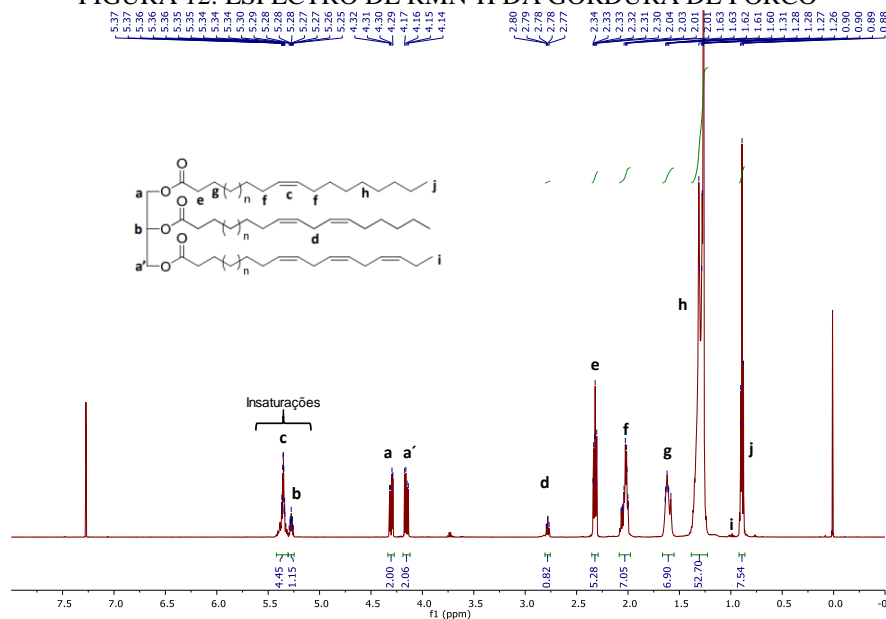


FONTE: O AUTOR 2018

O espectro UV (ultravioleta) e VIS (visível), nos fornece informações limitadas sobre as estruturas químicas de uma substância. Mas, devido a sensibilidade destas técnicas e do alto grau de precisão e exatidão em suas medidas, elas são empregadas apenas para determinações quantitativas de uma solução, não podendo ser utilizadas para determinações qualitativas. (José Itamar de Siqueira Lucena, 2011)

## 6.9 Análise de ressonância magnética nuclear

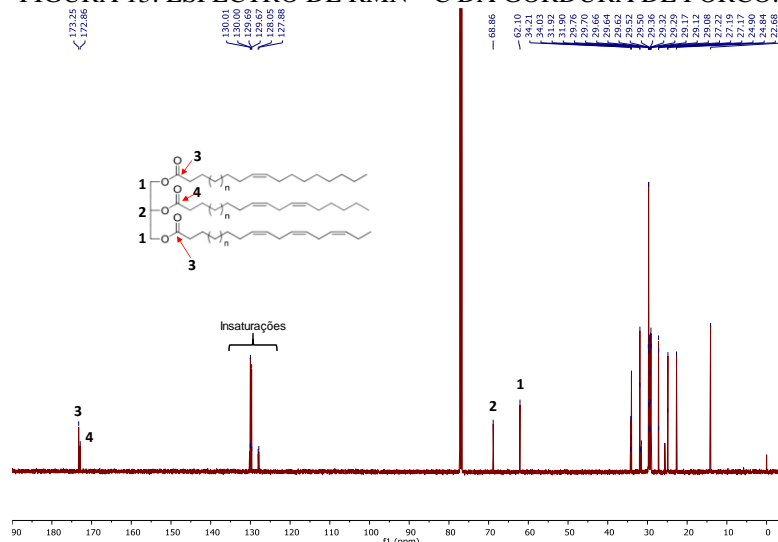
FIGURA 12: ESPECTRO DE RMN<sup>1</sup>H DA GORDURA DE PORCO



FONTE; O AUTOR 2018

No espectro de RMN<sup>1</sup>H da gordura de porco (figura 12) é possível observar os duplos dubletos em  $\delta$  4,14-4,32 ppm (a e a') característicos dos prótons metilênicos glicerólico dos triglicerídeos. Também é possível observar a presença de sinais de insaturações em  $\delta$  5,25-5,37 ppm (c). Os demais sinais estão mostrados na figura 12.



FIGURA 13: ESPECTRO DE RMN  $^{13}\text{C}$  DA GORDURA DE PORCO.

FONTE: O AUTOR 2018

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da gordura de porco (Figura 13) é possível observar os carbonos do sistema glicérico em  $\delta$  62,1 e 68,9 ppm (**1** e **2**, respectivamente), bem como os sinais dos carbonos das carboxilas dos ésteres dos triglicerídeos em cerca de  $\delta$  173 ppm (**3** e **4**).

### 6.10 Transesterificação por catálise básica

No primeiro processo de transesterificação por catálise básica, foi possível observar a formação de sabão, indicando que a reação de transesterificação não obteve resultados positivos com a matéria prima utilizada. Deste modo repetiu-se mais duas tentativas de transesterificação via catálise básica para garantir que o processo tinha sido executado corretamente, e mesmo assim não foi possível obter biodiesel, em todas as tentativas houve a formação de sabão e não houve produção de biodiesel. Em uma dessas tentativas o biodiesel foi separado, sendo uma parte deixado para evaporação e a outra metade realizou-se a tentativa de lavar o biodiesel produzido com água. Também não foi obtido resultado, pois só de ter contato com a água a mistura já saponificou.

A produção de biodiesel através da catálise básica, indicaram a inviabilidade desta rota catalítica para as condições testadas. A catalise básica, que é a mais utilizada na maioria dos processos de obtenção do biodiesel, não é indicada, pois a graxa suína tem preferência em reagir com a base e não com o álcool, inviabilizando o processo e produzindo sabão.

Devido ao alto teor de umidade e ácidos graxos livres, foi perceptível a saponificação da mistura reacional não havendo desta forma produção de biodiesel. Em seu trabalho Pêgo, Reginato, também mencionaram a inviabilidade por este processo de rota catalítica. (PÊGO, REGINATO (2011))

### 6.11 Transesterificação por catálise ácida

Realizou-se a transesterificação por catálise ácida da gordura suína, para observar qual seria o resultado do processo reacional. Depois do período reacional e de separação de fases, os produtos obtidos foram colocados em becker para evaporação do metanol e do tolueno. Devido ao problema já apresentado com a lavagem do biodiesel obtido com esta matéria-prima, não se tentou realizar a lavagem do biodiesel obtido, onde foram levados diretamente para a capela onde permaneceram por 24 horas para evaporação dos reagentes. Logo após este período de evaporação, pode-se observar que ocorreu a formação de biodiesel e de glicerina, realizando desta forma a pesagem de ambas as substâncias, onde obtivemos o seguinte resultado:

Glicerina: 2,487g

Biodiesel: 8,748g

Na produção de biodiesel via catálise ácida com a matéria prima testada na reação, os resultados obtidos foram bem-sucedidos para este meio reacional. Onde obteve-se um rendimento de conversão reacional de 87,48% m/m, o rendimento obtido neste trabalho ficou abaixo do que é especificado pela resolução da ANP através da Portaria nº. 42, onde a mesma menciona que deve ser acima de 96,5%, estes testes foram apenas preliminares, podendo buscar a otimização do processo reacional em estudos futuros.

## 7. Conclusão

A utilização de materiais que são rejeitados após algum processo industrial, neste caso podendo ser a gordura suína, após um pouco mais de estudos, pode ser uma das alternativas para geração de energia, mais especificamente para produção de biodiesel.

Neste trabalho foram desenvolvidas algumas análises preliminares da gordura suína para realização de sua caracterização como matéria prima para a produção do biodiesel, onde pode ser observado que é possível a produção de biodiesel a partir da matéria prima analisada. Após algumas tentativas podemos concluir que a produção de biodiesel via catálise básica não foi viável, devido a grande quantidade de teor de umidade matéria-prima, além da graxa suína expressar uma preferência em reagir com a base e não com o álcool onde era possível perceber a saponificação da mistura reacional.

Já na produção de biodiesel via catálise ácida os resultados foram satisfatórios para a primeira reação realizada, onde obteve-se um rendimento de conversão de 87,48% m/m, como pode ser avaliado pelo rendimento calculado do biodiesel produzido.

Quanto a qualidade do biodiesel produzida neste trabalho, não foram realizadas análises, o qual poderá ser realizado em trabalhos futuros, podendo prosseguir com os experimentos aprimorando seu processo de reação para conseguir um maior rendimento reacional, e uma futura análise deste biodiesel obtido, para verificação de sua qualidade e parâmetros.

## **8. Sugestões para trabalhos Futuros**

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram possível obtenção de um bom rendimento da reação de transesterificação por catálise ácida para as condições operacionais testadas com a matéria-prima analisada. Desta forma, proporcionaria um vasto campo de estudo visando à otimização do processo reacional de transesterificação de catálise ácida e das variáveis do processo, obtendo um rendimento significativo para esta rota, além de testar a matéria-prima via catálise enzimática, para observar seus resultados reacionais. Além de a realização de análise cromatográfica da própria matéria-prima e do biodiesel obtido pela reação via catálise ácida.

## 9. Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Apresenta informações sobre o biodiesel criação da política sobre biodiesel e sobre Lei 11.097/2005. Disponível em:

<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 15 mar. 2018

ARRUDA BOTELHO, C. A. V. de. Viabilidade Técnica e Aspectos Ambientais do Biodiesel Etílico de Óleos Residuais de Fritura. 2012. 121 f. Tese (Mestrado em Energia) – EP / FEA / IEE / IF da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012

BELLAVER, C.; Zanotto, D.L. et al. 2003. Determinação da solubilidade protéica de farinhas de subproduto de aves com a pepsina em baixa concentração. Conferencia APINCO 2003. FACTA. Campinas. p82.

BEN - Balanço Energético Nacional 2017: Ano base 2016 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2018.

BENEVIDES, M. de S. L.; Estudo sobre a Produção de Biodiesel a partir das Oleaginosas e Análise de Modelos Cinéticos do Processo de Transesterificação via Catálise Homogênea, 2011. 75f. Tese (TCC Bacharel em Ciência e Tecnologia), Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Angicos. 2011. Disponível em: Acesso em: 11 06 14.

BRASIL. Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais. Diário Oficial da União, Brasília, DF, Poder Executivo, 23 setembro de 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014. Especificação do Biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF, seção 1, 26 agosto. 2014. Disponível em:

<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>

BULE, M. J. G. M.; Produção de biodiesel por catálise enzimática, em sistemas descontínuo e contínuo, a partir de óleo de cardo. 2014. 91f. Tese (Mestrado em Eng. Alimentar). Instituto Superior de Agronomia. Universidade de Lisboa, Portugal, 2014. Disponível em: Acesso em junho de 18.

BUTLO, J.E. 2002. Qualidade de Ingredientes na Alimentação Animal. Colégio Brasileiro de Alimentação Animal. Campinas. 430p

DANTAS, H. J. Estudo Termal analítico, Cinético e Reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium Hisutum*). Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: [www.embrapa.gov.br](http://www.embrapa.gov.br) Acesso em julho de 2018.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética (BRASIL) -. Balanço Energético Nacional 2017: Ano base 2016 – Relatório Final. Empresa de Pesquisa Energética. Acessado em junho de 2018.

HELWANI.Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with, *Applied Catalysis, A. General*, V. 363, 2009

IBGE - Instituto Brasileiro de geografia e estatística – Indicadores IBGE/Indicadores da Produção Pecuária – março 2017. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Pecuaria/Fasciculo\\_Indicadores\\_IBGE/abate-leite-couro-ovos\\_201604caderno.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Pecuaria/Fasciculo_Indicadores_IBGE/abate-leite-couro-ovos_201604caderno.pdf) consultado em julho de 2018.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 3 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz,.v.1, 533 p, São Paulo 1985.

KNOTHE, G. Analysis of oxidized biodiesel by <sup>1</sup>H-NMR and effect of contact area with air. *European Journal of Lipid Science Technology*, v. 108, n. 6, p. 493-500, 2006. <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.200500345>.

KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. 2008. 130 f. Tese (Doutor em Química) - Departamento do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008

LEUNG,Dennis Y.C; WU,Xuan; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*. v. 87, n. 4, p. 1083 - 1095, abr. 2010.

LUCENA, J,I de S. Espectrofotometria - Ultravioleta/Visível (UV/VIS), Trabalho de Graduação (Bacharelado em Agroindústria) - CENTRO DE CIÊNCIAS HUMANAS SOCIAIS E AGRÁRIAS , Universidade Federal da Paraíba, Bananeiras – PB.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Benefícios Ambientais da Produção de Biodiesel. Relatório apresentado à Câmara Setorial da

Cadeia Produtiva de Oleaginosas e Biodiesel. Brasília. Disponível em [http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/relatorio\\_biodiesel.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/relatorio_biodiesel.pdf), acesso em julho de 2018.

MME – ministério de Minas e Energia, Disponível em [www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br), acessada em julho de 2018.

PARENTE, E. J. S. em Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado. UNIGRÁFICA, Gráfica Editora Ltda – ME, 2003.

PÊGO, Francieli; REGINATO, Thiago. SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE GORDURA SUÍNA: DEFINIÇÃO DA ROTA DE OBTENÇÃO E PARÂMETROS DO PROCESSO. 2011. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2011.

RIBEIRO, T. C. Síntese de Insumos Químicos a partir de Biodiesel Produzido pela Transesterificação de Gordura Animal Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2010.

SILVA, A.E. Estudo do Processo Enzimático de Produção de Biodiesel a partir de Óleos e Gorduras Residuais de Fritura. 2010. 62f. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas. Maceió. 2010.

SOUZA, M. A. Conversão de Resíduos Gordurosos de Frituras com a Produção de Biodiesel por Rota Catalítica Heterogênea. 2010. 178f. Tese (Doutorado Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina; Santa Catarina. 2010.